

# Cinética e isotermas de adsorción de Pb(II) en suelo de Monterrey

Martha L. Herrejón Figueroa, Benjamín Limón Rodríguez

Facultad de Ingeniería Civil, UANL, México  
marletherrejon@yahoo.com.mx, blimon2005@gmail.com

Verónica Martínez Miranda

Facultad de Ingeniería, UAEM, México  
vmm@uaemex.mx

## RESUMEN

*El plomo se encuentra como contaminante mayoritario en suelos de empresas del ramo minero-metalúrgico. En el presente estudio se determinó la adsorción de Pb (II) a pH 4, en un suelo típico del área metropolitana de Monterrey, Nuevo León. La concentración del metal en suelos en caso de derrames de ácido se evaluó en el laboratorio en lote por medio de la cinética y capacidad de adsorción. El modelo matemático de pseudo segundo orden es el que mejor describe la cinética de reacción y el modelo de Freundlich la capacidad de adsorción.*



## PALABRAS CLAVE

Plomo, cinética, isoterma de adsorción, Freundlich.

## ABSTRACT

*Lead can be found as the main pollutant in soils of the metallurgical-mining industry. In this study, Pb (II) at pH 4 adsorption was determined in a typical soil of the Metropolitan Area of Monterrey, Nuevo Leon. Metal concentration in soils in case of an acid spill was evaluated at the lab in batch tests by means of kinetic and adsorption capacity. Reaction kinetic is best described by the pseudo second order mathematical model and Freundlich model adsorption capability.*

## KEYWORDS

Lead, kinetic, adsorption isotherm, Freundlich.

## INTRODUCCIÓN

Algunos metales como el Plomo (Pb), Cadmio (Cd) y Mercurio (Hg) se consideran como contaminantes prioritarios.<sup>1</sup> La presencia del plomo, elemento considerado como potencialmente tóxico en el ambiente, es el resultado de una variedad de aplicaciones en minería, industrias químicas, etc., ocasionando posibles riesgos a la salud de la población.<sup>2</sup> El Pb (II) puede ser retenido en la superficie de los suelos en arcillas, óxidos, hidróxidos, oxhidróxidos y materia orgánica, siendo controlados por reacciones de adsorción/desorción.<sup>3, 4</sup> Los metales en forma de iones libres o formando complejos, pueden ser transportados en el ambiente, pasando a través de los suelos y pueden introducirse en el agua por lixiviación, o formar precipitados en la fase sólida, o ser retenidos por difusión en los poros de los sólidos.<sup>5</sup>

Los suelos predominantes en el área metropolitana de Monterrey, Nuevo León, se asocian a material calcáreo como: feozem calcárico, fluvisol calcárico asociado a feozem calcárico, litosol asociado a feozem calcárico, litosol asociado a regosol calcárico y otros.<sup>6</sup>

El objetivo del presente trabajo fue analizar el comportamiento del Pb (II) a pH 4, de un suelo arcilloso calcáreo, del que se eliminaron los carbonatos; utilizando modelos matemáticos para describir la cinética de adsorción-desorción y determinar la capacidad, así como también la influencia del pH en los procesos de adsorción de Pb(II), en el suelo de estudio.

## MATERIALES Y MÉTODOS

La textura granulométrica del suelo se evaluó siguiendo la metodología de la norma NMX-C-416-ONNCCE-2003. Los análisis químicos del suelo fueron realizados en muestras secadas a la intemperie utilizando la fracción que pasó la malla de 2 mm. El pH fue medido en relación 1:1, siguiendo las indicaciones del método USEPA 9045D, la capacidad de intercambio catiónico por el método USEPA 9081. El carbonato de calcio, cloruros, sulfatos, carbón orgánico, materia orgánica, fueron determinados siguiendo los lineamientos de la norma oficial mexicana NOM-021-RECNAT-2000. La composición elemental del suelo utilizado en esta investigación se determinó mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis de EDS.

### Procedimiento experimental

En el área metropolitana de Monterrey, existen suelos que se encuentran contaminados con plomo y que contienen material calcáreo. La eliminación de los carbonatos en el suelo investigado permitió determinar la capacidad de retención de plomo por los otros componentes presentes, en caso de derrames accidentales de ácidos. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

### Cinética de adsorción

La cinética de adsorción fue llevada a cabo en lotes, utilizando 3.33 g de suelo arcilloso calcáreo como adsorbente, con 200 mL de solución de

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> de concentración de 200 mg/L y con solución de CaCl<sub>2</sub> 0.01 M como electrólito de fondo. Los carbonatos se eliminaron adicionando HNO<sub>3</sub> lentamente y con agitación manual, hasta que no se presentó desprendimiento de CO<sub>2</sub>, producto de la descomposición del CaCO<sub>3</sub> presente en el suelo; posteriormente se ajustó el pH a 4 con solución de NaOH 0.1 N. Las muestras se agitaron por medio de un equipo rotatorio a 30±2 rpm, a una temperatura de 23 ± 2°C, con tiempos de contacto de 5 min hasta 2880 min. Después se dejaron sedimentar y fueron filtradas a través de membrana de 0.45 µm. La fase acuosa se conservó con HNO<sub>3</sub> a pH < 2 y a 4 °C. La concentración de plomo se determinó por espectrofotometría de absorción atómica. Este procedimiento de conservación se utilizó en todas las pruebas.

### Cinética de desorción de Pb (II)

Después de los tiempos de contacto de las pruebas de cinética de adsorción, la solución de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> fue sustituida por solución de CaCl<sub>2</sub> 0.01M, con las mismas condiciones de agitación y temperatura, con tiempos de contacto de 5 min hasta 1440 min. Al terminar la agitación las muestras se dejaron sedimentar y se filtraron a través de membrana filtrante de 0.45 µm. La fracción no extraída del plomo total adsorbido fue calculada por la diferencia entre el plomo total adsorbido y el plomo total recuperado por extracción con CaCl<sub>2</sub> 0.01 M a pH 4.<sup>7</sup>

### Adsorción de Pb (II)

Las pruebas de adsorción por lote para Pb (II) , utilizando 3.33 g de suelo como adsorbente y 200 mL





de solución de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  como adsorbato, en concentraciones de 3, 10, 30, 50, 100, 200 y 250 mg/L a las que se le adicionó solución 0.01 M de  $\text{CaCl}_2$  como electrólito de fondo. Las muestras se agitaron por medio de un equipo rotatorio a  $30 \pm 2$  rpm, a una temperatura de  $23 \pm 2$  °C, con tiempos de contacto de 240 min. Se eliminaron los carbonatos de las muestras de suelo con  $\text{HNO}_3$ . Las muestras se filtraron a través de membrana  $0.45 \mu\text{m}$

## TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

### Modelos de cinética de adsorción

Para el tratamiento de los datos experimentales de la cinética de adsorción y desorción de Pb (II), se seleccionó la ecuación de Elovich y la de pseudo segundo orden.

#### Modelo de Elovich

Se utiliza para determinar la cinética de quimisorción de gases sobre sólidos, pero también se utiliza para describir la adsorción de contaminantes en soluciones acuosas es:<sup>1, 8</sup>

$$q_t = \alpha + 2.303\beta \log t \quad (1)$$

$q_t$  representa la masa de ión adsorbido (mg/g);  $\alpha$ , velocidad de sorción inicial (mg/g-min);  $\beta$ , constante de desorción (g/mg);  $t$ , tiempo en min.

#### Modelo de pseudo segundo orden

Este modelo describe el comportamiento de reacciones químicas de sorción entre el suelo y metales.<sup>9</sup>

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K'_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2)$$

En la que  $q_t$  es la cantidad de metal adsorbido (mg/g);  $t$  es el tiempo (min),  $q_e$ , capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g);  $K'_2$ , es la constante de la ecuación (g/mg-min). Si el modelo lineal representa un buen ajuste con un coeficiente de correlación  $R^2$  cercano a uno, el proceso de adsorción puede ser descrito como quimisorción.<sup>10</sup>

### Modelos de isothermas de adsorción

Para el tratamiento de los datos experimentales del proceso de adsorción de Pb (II) a pH 4, se utilizaron los modelos de Langmuir y Freundlich.

#### Isoterma de Langmuir

Es un modelo teórico, el cual describe los datos experimentales producidos en el equilibrio en las superficies homogéneas, se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción en la que se considera: a) la superficie del adsorbente que presenta sitios energéticos homogéneos, b) solamente una molécula puede ser adsorbida en un sitio y la adsorción sucede en una monocapa, c) no existen interacciones entre las moléculas adsorbidas. La ecuación de Langmuir lineal se representa:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{q_L}{K_L} C_e \quad (3)$$

Donde:  $q_e$  es la concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g);  $C_e$ , concentración de soluto en equilibrio (mg/L);  $\alpha_L$ , constante relacionada con el calor de adsorción;  $K_L$ , constante de Langmuir (L/g).<sup>11</sup>

#### Isoterma de Freundlich

Es un modelo empírico, que representa el proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas en superficies heterogéneas,<sup>12</sup> considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de sitios de adsorción;<sup>5</sup> el modelo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\ln q_e = \ln K_F + b_F \ln C_e \quad (4)$$

$$b_F = \frac{1}{n} \quad (5)$$

Donde:  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de peso del adsorbente en el equilibrio (mg/g);  $C_e$ , concentración en equilibrio de la fase líquida (mg/L);  $K_F$  indica la capacidad de adsorción en la fase de la solución (L/g);  $n$ , medición de la magnitud acumulativa y de la energía asociada con una reacción de adsorción particular.

## RESULTADOS

El suelo en estudio se encuentra formado por 3.3 % de grava con un diámetro de partícula mayor a 2 mm, que no se consideran en los análisis químicos del suelo, 11.6 % forma parte de la arena con partículas cuyo diámetro medio se encuentran entre 0.05 y 0.002 mm y un 85.1% de finos, en los que las partículas tienen diámetros menores a 0.002 mm. La caracterización química del suelo se muestra en la tabla I; el componente mayoritario del

Tabla I. Composición del suelo estudiado.

Parámetro	Concentración
pH	7.86
Cloruros	5 mg/kg
Sulfatos	772 mg/kg
Carbonato de calcio	54000 mg/kg
Sílice	32000 mg/kg
Carbón orgánico	3700 mg/kg
Materia orgánica	6300 mg/kg
Hierro	14600 mg/kg
Capacidad de intercambio iónico	18.39 meq/100 g

Tabla II. Composición elemental del suelo evaluado.

Parámetro	Porcentaje en peso
Oxígeno	54.98
Calcio	17.49
Carbono	11.04
Silicio	9.81
Aluminio	3.17
Hierro	1.46
Potasio	0.89
Magnesio	0.61
Manganeso	0.31
Sodio	0.24

suelo estudiado es carbonato de calcio, seguido por sílice, los demás componentes se observan en menor concentración.

Al comparar los resultados de los parámetros químicos indicados en la tabla I con la Norma Oficial Mexicana NOM-021-RECNAT-2000 el suelo se clasificó como: medianamente alcalino por su valor de pH y bajo en contenido de materia orgánica. Con relación a la textura granulométrica y por el contenido de carbonato de calcio se clasifica en suelo arcilloso calcáreo.

La composición elemental del suelo, se encuentra en la tabla II; los elementos fueron acomodados en orden decreciente de concentración.

También se realizaron pruebas de cinética de adsorción de Pb (II) con suelo sin eliminar carbonatos con solución 0.01 M de  $\text{CaCl}_2$ , con la misma cantidad de suelo y concentración de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , obteniendo una remoción de 99.99% de plomo. Desde los primeros 5 minutos de contacto con el suelo y debido a la presencia de carbonatos se formó cerusita  $\text{PbCO}_3$ , sin embargo la intención de eliminar los carbonatos fue para determinar si el plomo era retenido a un pH ácido con los otros componentes presentes en el suelo.

## Cinética de adsorción y desorción de Pb (II)

En la figura 1 se observa la cinética de adsorción de Pb (II) en suelo arcilloso sin carbonatos a pH 4, iniciando con una concentración de 200 mg/L, se removió 13.5% (1.64 mg/g) a los primeros 5 min. y

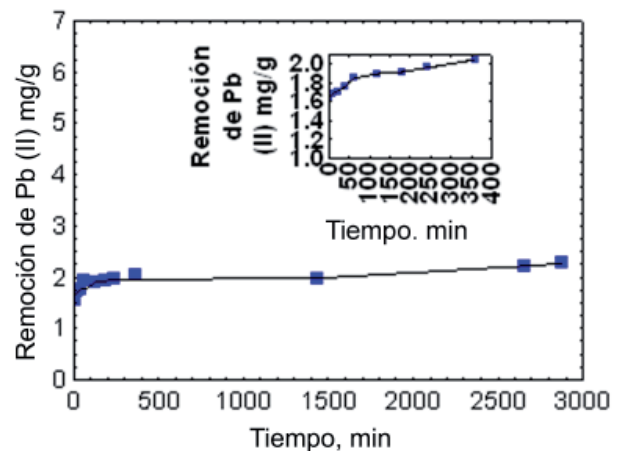


Fig. 1. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de Pb(II) a pH 4.



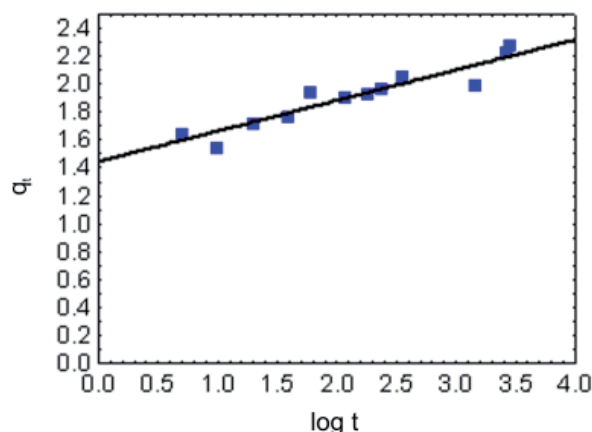


Fig.2. Modelo cinético de Elovich para Pb(II).

Tabla III. Constantes de los modelos cinéticos de Elovich y pseudo segundo orden.

Modelo Elovich	R <sup>2</sup>	$\alpha$	B	K <sub>e</sub>
		0.9	1.42	0.52
Modelo pseudo segundo orden	R <sup>2</sup>	K <sup>2'</sup> g/mg mn	q <sub>e</sub> mg/g	
		0.997	0.02	2.23

la remoción máxima de 18.7 % (2.27 mg/g) se logró a los 2880 min.

Para analizar la cinética de adsorción de plomo, se presenta el modelo de Elovich y el de pseudo segundo orden. El modelo de Elovich, es utilizado para describir la cinética de adsorción de sistemas inorgánicos como es el caso del plomo.<sup>1</sup> El modelo de pseudo segundo orden, representa la quimisorción o adsorción química debido a la formación de enlaces químicos (interacciones fuertes) entre el adsorbente y el adsorbato en una monocapa en la superficie.<sup>13</sup>

La ecuación de Elovich fue utilizada en forma lineal, ajustando los datos experimentales de cinética, como se puede observar en la figura 2. El coeficiente de correlación obtenido fue R<sup>2</sup>=0.9.

Los resultados de la pendiente y ordenada al origen se utilizaron para determinar los valores de las constantes  $\alpha$  y  $\beta$ , con las cuales se calculó la constante en equilibrio K<sub>e</sub>= $\alpha/\beta$ . En la tabla III, se observan los resultados de las constantes del modelo cinético de Elovich. Los datos experimentales de cinética de adsorción, también fueron utilizados en el modelo cinético de pseudo segundo orden, cuya gráfica se muestra en la figura 3. El coeficiente de

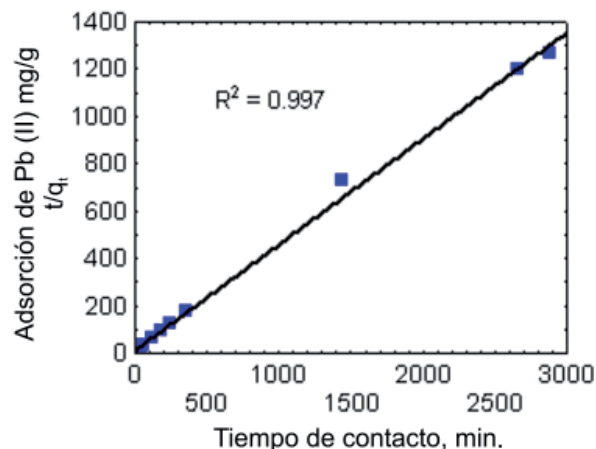


Fig. 3. Ajuste del modelo cinético de pseudo segundo orden.

correlación obtenido R<sup>2</sup>=0.997 demuestra la cinética de adsorción de plomo en suelo arcilloso a pH 4 sin carbonatos.

En la tabla III también se observan los valores de las constantes obtenidas por el modelo cinético de pseudo segundo orden, proceso que controla la distribución de metales entre la disolución del suelo y la fase sólida.<sup>14</sup>

Los modelos de cinética de pseudo segundo orden han sido reportados como dominantes en procesos de adsorción de metales, obteniendo buen ajuste del coeficiente R<sup>2</sup> de 0.99 para Pb;<sup>15</sup> R<sup>2</sup>=0.999 para adsorción de Fe;<sup>16</sup> R<sup>2</sup>=0.999 para Cd<sup>17</sup> y R<sup>2</sup>=0.99 para Pb(II) utilizando resinas.<sup>18</sup>

La cinética de desorción se observa en la figura 4, mostrando una liberación de Pb (II) de 2.3%

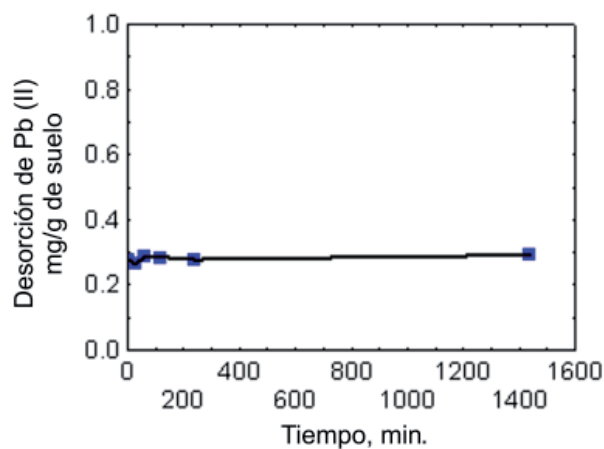


Fig. 4. Cinética de desorción de Pb (II) a pH 4.

(0.28 mg/g) desde los 5 minutos de contacto con la solución de  $\text{CaCl}_2$  0.01M, hasta una liberación máxima de 2.39% (0.29 mg/g) a los 1440 min.

### Selección del mecanismo limitante en la cinética de adsorción de plomo

Se utilizó una guía general<sup>19</sup> como criterio de selección de los modelos matemáticos para representar el mecanismo de cinética adecuado en la adsorción de plomo en el suelo investigado, considerando la adsorción de contaminantes en sistemas acuosos. Se utilizaron algunos modelos descritos en la guía mencionada para analizar los datos experimentales, realizando varias pruebas basadas en los modelos cinéticos de reacción y en los modelos de difusión para determinar el proceso que controla la cinética.

Se inició con la prueba de la raíz cuadrada del tiempo con la finalidad de examinar la conveniencia del modelo de difusión intrapartícula, graficando la concentración de Pb(II) adsorbido en un tiempo dado contra la raíz cuadrada del tiempo de contacto; la línea producida por los datos experimentales no pasó por el origen, por lo que el proceso no se controla por la difusión intrapartícula;<sup>19</sup> además el coeficiente de correlación fue menor de 0.9, por lo que se sugiere que este proceso no presenta un papel importante en la adsorción de plomo en suelo a pH 4.

Los modelos matemáticos de cinética de primer y segundo orden, Lagergren, potencia fraccionaria, función de energía, transferencia de masa, difusión intrapartícula, arrojaron valores de  $R^2$  menores a 0.9, por lo que no presentaron ajustes satisfactorios en el intervalo de tiempo estudiado.

El modelo matemático de pseudo segundo orden es el que presentó mejor ajuste con un alto coeficiente de correlación:  $R^2=0.997$ , por lo que se puede asumir que esta ecuación puede describir la cinética de adsorción de Pb (II) en el suelo sin carbonatos a pH 4.

### Efecto del pH en la adsorción de Pb(II)

La adsorción de plomo en diferentes suelos se encuentra relacionada con el pH, estableciendo que los suelos con valores de pH más básicos, presentan mayor retención de metales<sup>20,21</sup> incluyendo al plomo. En la figura 5, se graficó el comportamiento

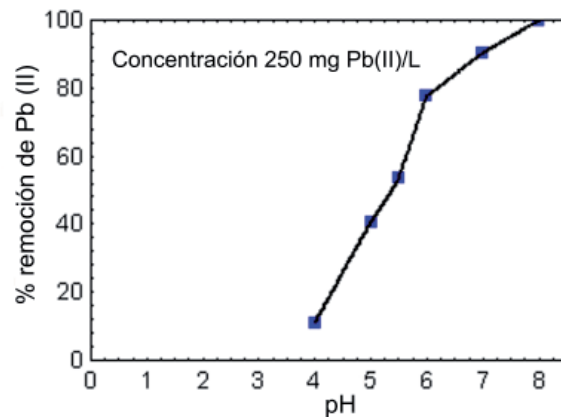


Fig. 5. Influencia del pH en la adsorción de Pb (II).

de retención del Pb (II) con diferentes valores de pH con tiempos de contacto de 240 min, con una concentración inicial de 250 mg/L de  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  se observa el valor más bajo de remoción de plomo 11.1 % que corresponde al pH más ácido y a medida que aumenta el pH, aumenta la remoción, debido a la formación de especies químicas menos solubles.

Se utilizó el programa Hydra-Medusa, para determinar las posibles especies químicas del plomo que se forman, bajo las condiciones de laboratorio de soluciones de 200 mg/L de Pb(II) y con los componentes solubles del suelo evaluado. En la figura 6 se observa la formación de  $\text{PbSO}_4$  a pH 4, valor de pH utilizado en las pruebas de cinética y de adsorción.

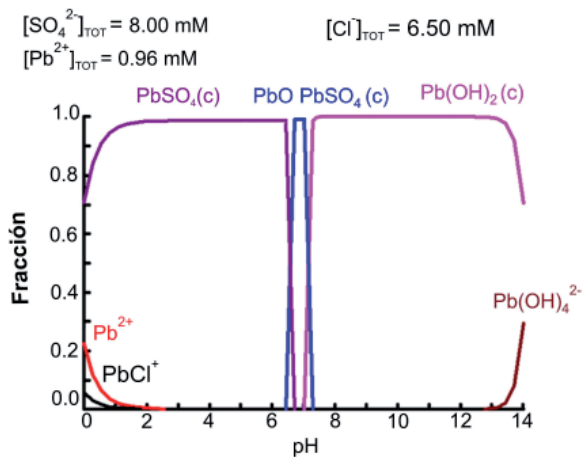


Fig. 6. Diagrama de especies químicas de Pb(II).

Los resultados de los experimentos de adsorción, se analizaron por regresión lineal para el modelo de isoterma de Langmuir (figura 7). Las constantes obtenidas y el coeficiente de correlación del modelo

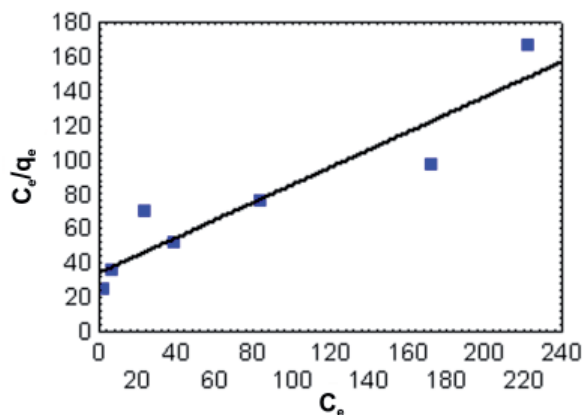


Fig. 7. Ajuste de la isoterma de adsorción Pb(II) modelo Langmuir.

matemático de la isoterma de adsorción de Langmuir se presentan en la tabla IV.

Tabla IV. Constantes de las isothermas de Langmuir y Freundlich.

Modelo de Langmuir	R <sup>2</sup>	a <sub>L</sub> L/mg	K <sub>L</sub> L/mg	
	0.9	0.015	0.03	
Modelo de Freundlich	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> =L/g	b <sub>F</sub> =1/n	N =1/b <sub>F</sub>
	0.97	0.05	0.65	1.52

El modelo de isoterma de Freundlich se observa en la figura 8, ajustando los datos experimentales por correlación lineal, obteniendo un valor de R<sup>2</sup>=0.97. Comparando los resultados obtenidos del modelo de Langmuir con el de Freundlich, este último es el que mejor representa la adsorción.

Los valores de K<sub>F</sub> y n son constantes empíricas del modelo de Freundlich, que se relacionan con la

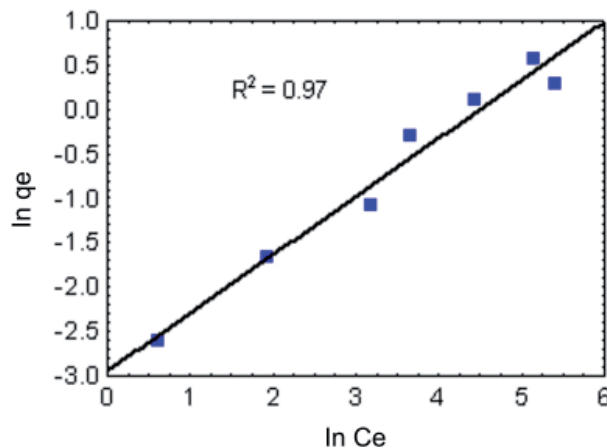


Fig. 8. Ajuste de la isoterma de adsorción Pb(II) modelo Freundlich.

capacidad de adsorción y la intensidad de adsorción, (tabla IV). El valor calculado de n para el suelo estudiado, es mayor que 1 por lo que, según este modelo, la adsorción de Pb (II) no es favorable<sup>2</sup> para un valor de pH 4, presentando una baja remoción de plomo en el suelo investigado.

## CONCLUSIONES

En suelos contaminados, el Pb (II) puede formar especies poco solubles, precipitando o formando enlaces con las superficies del suelo. Los procesos de adsorción-desorción son reacciones que controlan la movilidad del plomo. Los resultados mostraron que la retención de Pb (II) en el suelo estudiado, a pH 4 correspondió a 11.1% de la concentración inicial (250 mg/L).

Los suelos estudiados contienen CaCO<sub>3</sub> que presentan un sistema amortiguador del pH, por lo que el cambio de pH de 7.86 a 4, será solamente cuando altas concentraciones de ácido destruyan los carbonatos presentes en el suelo.

La cinética química de remoción de Pb (II) está descrita por la ecuación de pseudo segundo orden, utilizada aquí para la quimisorción de plomo en el suelo a pH 4, este tipo de reacciones son consideradas como procesos rápidos. El coeficiente de correlación obtenido fue R<sup>2</sup>=0.997; y la capacidad máxima de sorción fue de q=1.8 mg Pb(II)/(g de suelo).

El modelo matemático de Freundlich es el que mejor describe el sistema de adsorción, con un coeficiente R<sup>2</sup>=0.97, representando el mejor ajuste formando una adsorción multicapas en superficies heterogéneas.



## REFERENCIAS

1. Igwe J. C., A. A. Abia. A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents. *African Journal of Biotechnology*. 2006. 5(12):1167-1179.
2. Prasad M., S. Saxena, S.S. Amritphale y Navin Chandra. Kinetics and isotherms for aqueous lead adsorption by natural minerals. *Ind Eng Chem Res*. 2000. 39:3034-3037.
3. USEPA. Understanding variation in partition coefficient,  $K_d$ , values. Volume II: Review of Geochemistry and available  $K_d$  values for cadmium, cesium, chromium, lead, plutonium, radon, strontium, tritium, and uranium. United States. 1999.
4. Sparks, D. Toxic metals in the environment: The role of surfaces. *J. Elements*. 2005. 1:193-197.
5. Padmesh T., K. Vijayaraghavan, G. Sekaran, M. Velan. Application of two and three parameter isotherm models: Biosorption of acid red 88 onto *Azolla microphylla*. *Bioremediation Journal*. 2006. 10 (1-2):37-44.
6. Gobierno del Estado de Nuevo León. Programa Estatal de Ordenamiento Territorial de Nuevo León. Fases I y II. Secretaría de Desarrollo Urbano y Obras Públicas. Subsecretaría de Ecología. Planificación Urbana, Regional y Ecológica. MURECO, S. A. de C. V. 2003.
7. Yang J., X. E. Yang, Z. L. He, T.Q. Li, J. L. Shenu, P. J. Stoftella. Effects of pH, organic acids and inorganic ions on lead adsorption from soils. *Environmental Pollution*. 2006. 143:9-15.
8. Goswami S., Ch. Uday. Studies on adsorption behaviour of Cr (VI) onto synthetic hydrous stannic oxide. *Water S. A.* 2005. 31(4):597-602.
9. Ho Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. 136(3):681-689.
10. Wankasi M. Sorption of  $Pb^{2+}$  and  $Cu^{2+}$  ions from aqueous solution by chloride complexation. *Soil & Sediment Contamination J.* 2006. 11(6):841-859.
11. Ho Y. S., J. F. Porter y McKay. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat, copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air and Soil Pollution*. 2002. 141:1-33.
12. Elzinga E. J., J. M. Grinsven y F. A. Swarties. General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils. *European Journal of Soil Science*. 1999. 50:139-149.
13. IUPAC. Compendium of chemical terminology. Second Edition. 1997. 62: 2179.
14. Alloway B. J. Heavy metals in soils. Ed. John Wiley & Sons. Nueva York. Cap. 6. 1990.
15. Paul S., D. Bera, P. Chattioadhyay, L. Ray. Biosorption of Pb (II) by *Bacillus cereus* M116 immobilized in calcium alginate gel. *Journal for Hazardous Substance Research*. 2006. 5:2-1-2-12.
16. Yeddou N., A. Bensmaili. Equilibrium and kinetic modeling of iron adsorption by eggshells in a batch system: effect of temperature. *Desalination Journal*. 2007. 206: 127-134.
17. Krishnan K. Anoop, T. S. Anirudhan. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies. *Water S. A.* 2003. 29(2): 147-156.
18. Paliulis D. Numerical modeling of kinetics of heavy metal sorption from polluted water. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. 2006. XIV (1): 10-15.
19. Ho Y., Y. Ng, G. McKay. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review. *Separation and purification methods*. 2000. 29(2):189-232.
20. McLean J., E., B. E. Bledsoe. Ground water issue. Behavior of metals in soils. 1992. EPA/540/S-922/018.
21. Hooda P. S., B. J. Alloway. Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils. *J. Geoderma*. 1998. 84: 121-134.